

81
PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C09B 5/62, C07D 221/18		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/22331
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. Juli 1996 (25.07.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/00117		(81) Bestimmungsstaaten: CN, CZ, FI, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 12. Januar 1996 (12.01.96)			
(30) Prioritätsdaten: 195 01 737.4 20. Januar 1995 (20.01.95) DE		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BÖHM, Arno [DE/DE]; Staudenweg 63, D-68305 Mannheim (DE). HELFER, Willi [DE/DE]; Hauptstrasse 122, D-67159 Friedelsheim (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING AND PURIFYING PERYLENE-3,4-DICARBOXYLIC ACID IMIDES			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG UND REINIGUNG VON PERYLEN-3,4-DICARBONSÄUREIMIDEN			
(57) Abstract			
<p>The invention concerns a process for producing and purifying perylene-3,4-dicarboxylic acid imides by reaction of a perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid or corresponding anhydrides using a primary amine: reaction is carried out in the presence of a tertiary nitrogen base compound as the solvent and a transition metal or transition metal salt as the catalyst. The invention further concerns the purification of perylene-3,4-dicarboxylic acid imides obtained by reaction of a perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid or corresponding anhydrides using a primary amine: the raw products are first heated in N-methyl pyrrolidone, the N-methyl pyrrolidone adducts thus produced are treated with a base in the presence of an organic diluting agent, and the products subsequently isolated undergo further treatment if necessary with an aqueous acid. The invention also concerns novel perylene-3,4-dicarboxylic acid imides and the use thereof as fluorescence dyes, pigments or pigment additive precursors.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Herstellung von Perylen-3,4-dicarbon säureimiden durch Umsetzung einer Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure oder der entsprechenden Anhydride mit einem primären Amin, indem man die Umsetzung in Gegenwart einer tertiären stickstoffbasischen Verbindung als Lösungsmittel und eines Übergangsmetalls oder Übergangsmetallsalzes als Katalysator vornimmt, und Reinigung von Perylen-3,4-dicarbon säureimiden, die durch Umsetzung einer Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure oder der entsprechenden Anhydride mit einem primären Amin erhalten worden sind, indem man die Rohprodukte zunächst in N-Methylpyrrolidon erhitzt und die gebildeten N-Methylpyrrolidon-Addukte dann in Gegenwart eines organischen Verdünnungsmittels mit einer Base behandelt und die danach isolierten Produkte gewünschtenfalls einer zusätzlichen Behandlung mit einer wässrigen Säure unterzieht, sowie neue Perylen-3,4-dicarbon säureimide und deren Verwendung als Fluoreszenzfarbstoffe, Pigmente oder Pigmentadditivvorstufen.</p>			

BEST AVAILABLE COPY

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LX	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Verfahren zur Herstellung und Reinigung von Perylen-3,4-dicarbon-säureimiden

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Perylen-3,4-dicarbon-säureimiden durch Umsetzung einer Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure oder der entsprechenden

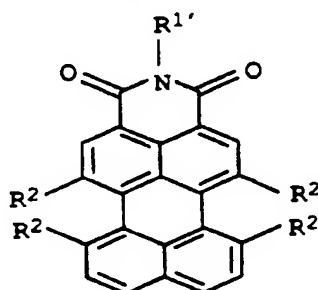
10 Anhydride mit einem primären Amin.

Weiterhin betrifft die Erfindung ein neues Verfahren zur Reini-gung von Perylen-3,4-dicarbon-säureimiden, die durch Umsetzung einer Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure oder der entsprechenden

15 Anhydride mit einem primären Amin erhalten worden sind.

Schließlich betrifft die Erfindung neue Perylen-3,4-dicarbon-säureimide der allgemeinen Formel Ia

20



Ia

25

30 in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R1' C14-C30-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR3-, -CO- und/oder -SO2- unterbrochen sein kann und das durch Carboxy, Sulfo, Hydroxy, Cyano, C1-C6-Alkoxy oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann, wobei

35

40 R3 Wasserstoff oder C1-C6-Alkyl bedeutet;

C5-C8-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S- und/oder -NR3- unterbrochen sein kann;

45

Phenyl, das durch C1-C4-Alkyl oder Methoxy mindestens in beiden ortho-Positionen, durch C5-C18-Alkyl, C2-C6-Alkoxy, Halogen, Hydroxy, Cyano, Carboxy, -CONHR4, -NHCOR4 und/oder

2

Aryl- oder Hetarylazo, das jeweils durch C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen, Hydroxy, Cyano oder Carboxy substituiert sein kann, ein- oder mehrfach substituiert ist, wobei

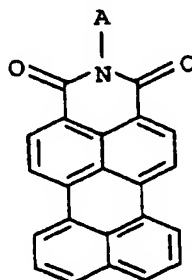
- 5 R⁴ Wasserstoff; C₁-C₁₈-Alkyl; Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen, Hydroxy oder Cyano substituiert sein kann, bedeutet;

- 10 Naphthyl oder Hetaryl, das jeweils durch die für Phenyl genannten Substituenten substituiert sein kann, wobei die C₁-C₄-Alkyl- und C₁-C₆-Alkoxy-substituenten beliebige Positionen am Ringsystem einnehmen können;

- 15 R² unabhängig voneinander Wasserstoff; Halogen; C₁-C₁₈-Alkyl; Aryloxy, Arylthio, Hetarylloxy oder Hetarylthio, das jeweils durch C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Cyano oder Carboxy substituiert sein kann.

Perylen-3,4-dicarbonsäureimide der Formel

20



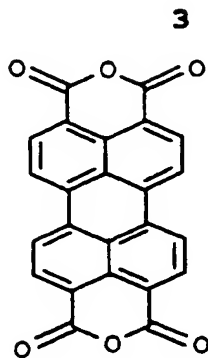
25

30

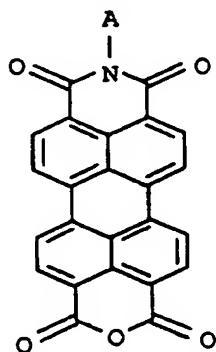
(A: Wasserstoff oder organischer Rest)

- 35 eignen sich bekanntermaßen als Zwischenprodukte für die Herstellung von Pigmentadditiven, Fluoreszenzfarbstoffen und Fluoreszenzpigmenten (nicht veröffentlichte DE-A-43 25 247; EP-A-596 292; Chimia 48, 503-505 (1994)).

- 40 Neben dem unsubstituierten Perylen-3,4-dicarbonsäureimid (A=H) sind bislang einige wenige N-alkyl- und N-phenyl-substituierte Perylen-3,4-dicarbonsäureimide (A = Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, Isobutyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Octyl, n-Dodecyl, Phenyl, 4-Tolyl, 4-Anisyl, 2,5-Di-tert.-butylphenyl) bekannt, die nach aufwendigen, mehrstufigen Verfahren, ausgehend von Perylen-
45 3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid



über die entsprechenden Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäureimid-anhydride



in zumeist wenig befriedigenden Ausbeuten und Reinheiten, die aufwendige Reinigungsmethoden (Extraktion, Säulenchromatographie) erforderlich machen, hergestellt werden.

- 30 So werden das unsubstituierte und die N-alkylsubstituierten Perylen-3,4-dicarbonsäureimide durch alkalische Decarboxylierung der Imidanhydride bei Temperaturen $\geq 220^{\circ}\text{C}$ unter Druck (Reaktionszeiten von 18 h) erhalten (DE-PS 486 491; Bulletin of the Chemical Society of Japan 54, 1575-1576 (1981); EP-A 596 292).
- 35 Dieses Verfahren ist jedoch nur für gegenüber Basen stabile aliphatische Imide geeignet.

- Zur Herstellung der N-phenyl-, -tolyl- und -anisylsubstituierten (sowie auch N-methyl- und -ethylsubstituierten) Perylen-3,4-
- 40 dicarbonsäureimide wird das zunächst hergestellte unsubstituierte Perylen-3,4-dicarbonsäureimid mit Schwefelsäure sulfoniert, anschließend mit Kalilauge in das sulfonierte Anhydrid überführt, welches dann mit dem entsprechenden primären Amin zu dem sulfonierten N-substituierten Imid umgesetzt wird, welches schließlich
- 45 mit Schwefelsäure zum gewünschten Perylen-3,4-dicarbonsäureimid desulfoniert wird (Bulletin of the Chemical Society of Japan 52, 1723-1726 (1979), Shikizai Kyokaishi 49, 29-34 (1976) Δ Chemical

Abstracts 85:209285). Dieses Verfahren ist sehr umständlich und kann nur für gegenüber Schwefelsäure stabile Imide eingesetzt werden.

- 5 Schließlich wird in Chimia 48, 502-505 (1994) erwähnt, daß N-(2,5-Di-tert.-butylphenyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid durch Kondensation von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid mit 2,5-Di-tert.-butylanilin in Gegenwart von Wasser erhalten werden kann. Diese Reaktion liefert das Imid jedoch ebenfalls nur in
- 10 einer Ausbeute von 50 %, außerdem können auf diese Weise nur mäßig sterisch gehinderte Amine umgesetzt werden.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein einfaches und wirtschaftliches Verfahren bereitzustellen, welches die Herstellung beliebiger Perylen-3,4-dicarbonsäureimide in guten Ausbeuten ermöglicht. Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein einfaches, kostengünstiges Reinigungsverfahren zu entwickeln, dem die hergestellten Imide, falls erforderlich, zur Erhöhung des Wertgehalts unterzogen werden können.

- 20 Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Perylen-3,4-dicarbonsäureimiden durch Umsetzung einer Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure oder der entsprechenden Anhydride mit einem primären Amin gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die
- 25 Umsetzung in Gegenwart einer tertiären stickstoffbasischen Verbindung als Lösungsmittel und eines Übergangsmetalls oder Übergangsmetallsalzes als Katalysator vornimmt.

Weiterhin wurde ein Verfahren zur Reinigung von Perylen-3,4-dicarbonsäureimiden, die durch Umsetzung einer Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure oder der entsprechenden Anhydride mit einem primären Amin erhalten worden sind, gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Rohprodukte zunächst in N-Methylpyrrolidon erhitzt und die gebildeten N-Methylpyrrolidon-Addukte

35 dann in Gegenwart eines organischen Verdünnungsmittels mit einer Base behandelt und die danach isolierten Produkte gewünschtenfalls einer zusätzlichen Behandlung mit einer wäßrigen Säure unterzieht.

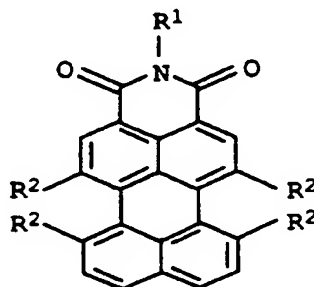
- 40 Außerdem wurde ein Verfahren zur Reindarstellung von Perylen-3,4-dicarbonsäureimiden gefunden, bei dem das Herstellungsverfahren mit diesem Reinigungsverfahren kombiniert wird.

Nicht zuletzt wurden die Perylen-3,4-dicarbonsäureimide der ein-

45 gangs definierten Formel Ia gefunden.

Bevorzugte Perylen-3,4-dicarbonsäureimide Ia sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur Herstellung beliebiger, in 9,10-Stellung nicht substituierter Perylen-3,4-dicarbonsäureimide. Beispielsweise können Perylen-3,4-dicarbonsäureimide der allgemeinen Formel I



in der die Variablen folgende Bedeutung haben, auf vorteilhafte Weise erhalten werden:

R¹ Wasserstoff;

C₁-C₃₀-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR³-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das durch Carboxy, Sulfo, Hydroxy, Cyano, C₁-C₆-Alkoxy oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann, wobei

R³ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl bedeutet;

C₅-C₈-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S- und/oder -NR³- unterbrochen sein kann;

Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen, Hydroxy, Cyano, Carboxy, -CONHR⁴, -NHCOR⁴ oder Aryl- und/oder Hetarylazo, das jeweils durch C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen, Hydroxy, Cyano oder Carboxy substituiert sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann, wobei

R⁴ Wasserstoff; C₁-C₁₈-Alkyl; Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen, Hydroxy oder Cyano substituiert sein kann, bedeutet;

R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff; Halogen; C_1 - C_{18} -Alkyl; Aryloxy, Arylthio, Hetaryloxy oder Hetarylthio, das jeweils durch C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, Cyano oder Carboxy substituiert sein kann.

5

Besondere Bedeutung hat das erfindungsgemäße Verfahren für die Herstellung der neuen, eingangs definierten und der den Unteransprüchen zu entnehmenden, bevorzugten Perylen-3,4-dicarbon-säureimide Ia.

10

So können Amine mit höherer Alkylkettenlänge (in der Regel $> C_{12}$), die in den bei den bekannten Verfahren eingesetzten wässrigen Reaktionsmedien zur Unlöslichkeit der Imide führen würden, Amine mit modifizierten und/oder substituierten Alkylketten sowie auch

- 15 aromatischen Resten, die unter den bisher verwendeten Reaktionsbedingungen (stark basisch bzw. sauer) nicht stabil gewesen wären, und vor allem auch sterisch gehinderte aromatische Amine, insbesondere o,o'-disubstituierte Aniline, die nach den bekannten Verfahren ebenfalls nicht eingesetzt werden können, problemlos
- 20 mit den entsprechenden Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuren bzw. deren Anhydriden, insbesondere Dianhydriden, welche die Substituenten R^2 tragen, umgesetzt werden.

- Alle in den Formeln I und Ia auftretenden Alkylgruppen können
- 25 sowohl geradkettig als auch verzweigt sein. Aromatische Reste, die substituiert sind, können im allgemeinen bis zu 3, bevorzugt 1 oder 2 der genannten Substituenten aufweisen.

- Als Beispiele für geeignete Reste R^1 sowie R^2 (bzw. für deren
- 30 Substituenten) seien im einzelnen genannt:

- Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert.-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, 1-Ethylpentyl, Octyl, 2-Ethylhexyl,
- 35 Isooctyl, Nonyl, Isononyl, Decyl, Isodecyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Isotridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl und Eicosyl (die obigen Bezeichnungen Isooctyl, Isononyl, Isodecyl und Isotridecyl sind Trivialbezeichnungen und stammen von den nach der Oxosynthese erhaltenen Alko-
- 40 holen - vgl. dazu Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 7, Seiten 215 bis 217, sowie Band 11, Seiten 435 und 436);

- 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Isopropoxyethyl,
- 45 2-Butoxyethyl, 2- und 3-Methoxypropyl, 2- und 3-Ethoxypropyl, 2- und 3-Propoxypropyl, 2- und 3-Butoxypropyl, 2- und 4-Methoxybutyl, 2- und 4-Ethoxybutyl, 2- und 4-Propoxybutyl, 3,6-Dioxa-

heptyl, 3,6-Dioxaoctyl, 4,8-Dioxanonyl, 3,7-Dioxaoctyl, 3,7-Dioxanonyl, 4,7-Dioxaoctyl, 4,7-Dioxanonyl, 2- und 4-Butoxybutyl, 4,8-Dioxadecyl, 3,6,9-Trioxadecyl, 3,6,9-Trioxaundecyl, 3,6,9-Trioxadodecyl, 3,6,9,12-Tetraoxatridecyl und

5 3,6,9,12-Tetraoxatetradecyl;

2-Methylthioethyl, 2-Ethylthioethyl, 2-Propylthioethyl, 2-Isopropylthioethyl, 2-Butylthioethyl, 2- und 3-Methylthiopropyl, 2- und 3-Ethylthiopropyl, 2- und 3-Propylthiopropyl, 2- und

10 3-Butylthiopropyl, 2- und 4-Methylthiobutyl, 2- und 4-Ethylthiobutyl, 2- und 4-Propylthiobutyl, 3,6-Dithiaheptyl, 3,6-Dithiaoctyl, 4,8-Dithianonyl, 3,7-Dithiaoctyl, 3,7-Dithianonyl, 4,7-Dithiaoctyl, 4,7-Dithianonyl, 2- und 4-Butylthiobutyl, 4,8-Dithiadecyl, 3,6,9-Trithiadecyl, 3,6,9-Trithiaundecyl, 15 3,6,9-Trithiadodecyl, 3,6,9,12-Tetrathiatridecyl und 3,6,9,12-Tetrathiatetradecyl;

2-Monomethyl- und 2-Monoethylaminoethyl, 2-Dimethylaminoethyl, 2- und 3-Dimethylaminopropyl, 3-Monoisopropylaminopropyl,

20 2- und 4-Monopropylaminobutyl, 2- und 4-Dimethylaminobutyl, 6-Methyl-3,6-diazaheptyl, 3,6-Dimethyl-3,6-diazaheptyl, 3,6-Diazaoctyl, 3,6-Dimethyl-3,6-diazaoctyl, 9-Methyl-3,6,9-triazadecyl, 3,6,9-Trimethyl-3,6,9-triazadecyl, 3,6,9-Triazaundecyl, 3,6,9-Trimethyl-3,6,9-triazaundecyl, 12-Methyl-3,6,9,12- 25 tetraazatridecyl und 3,6,9,12-Tetramethyl-3,6,9,12-tetraazatridecyl;

Propan-2-on-1-yl, Butan-3-on-1-yl, Butan-3-on-2-yl und 2-Ethylpentan-3-on-1-yl;

30

2-Methylsulfonylethyl, 2-Ethylsulfonylethyl, 2-Propylsulfonylethyl, 2-Isopropylsulfonylethyl, 2-Butylsulfonylethyl, 2- und 3-Methylsulfonylpropyl, 2- und 3-Ethylsulfonylpropyl, 2- und 3-Propylsulfonylpropyl, 2- und 3-Butylsulfonylpropyl, 2- und

35 4-Methylsulfonylbutyl, 2- und 4-Ethylsulfonylbutyl, 2- und 4-Propylsulfonylbutyl und 4-Butylsulfonylbutyl;

Carboxymethyl, 2-Carboxyethyl, 3-Carboxypropyl, 4-Carboxybutyl, 5-Carboxypentyl, 6-Carboxyhexyl, 8-Carboxyoctyl, 10-Carboxydecyl,

40 12-Carboxydodecyl und 14-Carboxytetradecyl;

Sulfomethyl, 2-Sulfoethyl, 3-Sulfopropyl, 4-Sulfobutyl, 5-Sulfo-
pentyl, 6-Sulfohexyl, 8-Sulfooctyl, 10-Sulfodecyl, 12-Sulfo-
dodecyl und 14-Sulfotetradecyl;

45

2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 1-Hydroxyprop-2-yl, 2- und 4-Hydroxybutyl, 1-Hydroxybut-2-yl und 8-Hydroxy-4-oxaoctyl, 2-Cyanoethyl, 3-Cyanopropyl, 2-Methyl-3-ethyl-3-cyanopropyl, 7-Cyano-7-ethylheptyl und 4-Methyl-7-methyl-7-cyanoheptyl;

5

Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, Pentoxy, Isopentoxy, Neopentoxy, tert.-Pentoxy und Hexoxy;

10 Carbamoyl, Methylaminocarbonyl, Ethylaminocarbonyl, Propylaminocarbonyl, Butylaminocarbonyl, Pentylaminocarbonyl, Hexylaminocarbonyl, Heptylaminocarbonyl, Octylaminocarbonyl, Nonylaminocarbonyl, Decylaminocarbonyl und Phenylaminocarbonyl;

15 Formylamino, Acetylamino, Propionylamino und Benzoylamino;
Chlor, Brom und Iod;

Phenylazo, 2-Naphthylazo, 2-Pyridylazo und 2-Pyrimidylazo;

20 Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, 2-Dioxanyl, 4-Morpholinyl, 2- und 3-Tetrahydrofuryl, 1-, 2- und 3-Pyrrolidinyl und 1-, 2-, 3- und 4-Piperidyl;

Phenyl, 2-Naphthyl, 2- und 3-Pyrryl, 2-, 3- und 4-Pyridyl, 2-, 4- und 5-Pyrimidyl, 3-, 4- und 5-Pyrazolyl, 2-, 4- und 5-Imidazolyl, 2-, 4- und 5-Thiazolyl, 3-(1,2,4-Triazolyl), 2-(1,3,5-Triazolyl), 6-Chinaldyl, 3-, 5-, 6- und 8-Chinolinyl, 2-Benzoxazolyl, 2-Benzothiazolyl, 5-Benzothiadiazolyl, 2- und 5-Benzimidazolyl und 1- und 5-Isochinolyl;

30

2-, 3- und 4-Methylphenyl, 2,4-, 3,5- und 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2-, 3- und 4-Ethylphenyl, 2,4-, 3,5- und 2,6-Diethylphenyl, 2,4,6-Triethylphenyl, 2-, 3- und 4-Propylphenyl, 2,4-, 3,5- und 2,6-Dipropylphenyl, 2,4,6-Tripropylphenyl,

35 2-, 3- und 4-Isopropylphenyl, 2,4-, 3,5- und 2,6-Diisopropylphenyl, 2,4,6-Triisopropylphenyl, 2-, 3- und 4-Butylphenyl, 2,4-, 3,5- und 2,6-Dibutylphenyl, 2,4,6-Tributylphenyl, 2-, 3- und 4-Isobutylphenyl, 2,4-, 3,5 und 2,6-Diisobutylphenyl, 2,4,6-Triisobutylphenyl, 2-, 3- und 4-sec.-Butylphenyl, 2,4-, 3,5- und

40 2,6-Di-sec.-butylphenyl und 2,4,6-Tri-sec-butylphenyl; 2-, 3- und 4-Methoxyphenyl, 2,4-, 3,5- und 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,4,6-Trimethoxyphenyl, 2-, 3- und 4-Ethoxyphenyl, 2,4-, 3,5- und 2,6-Diethoxyphenyl, 2,4,6-Triethoxyphenyl, 2-, 3- und 4-Propoxyphenyl, 2,4-, 3,5- und 2,6-Dipropoxyphenyl, 2-, 3- und 4-Iso-

45 propoxyphenyl, 2,4- und 2,6-Diisopropoxyphenyl und 2-, 3- und 4-Butoxyphenyl; 2-, 3- und 4-Chlorphenyl und 2,4-, 3,5- und 2,6-Dichlorphenyl; 2-, 3- und 4-Hydroxyphenyl und 2,4-, 3,5- und

- 2,6-Dihydroxyphenyl; 2-, 3- und 4-Cyanophenyl; 3- und 4-Carboxyphenyl; 3- und 4-Carboxyamidophenyl, 3- und 4-N-Methylcarboxamidophenyl und 3- und 4-N-Ethylcarboxamidophenyl; 3- und 4-Acetylaminophenyl, 3- und 4-Propionylaminophenyl und 3- und 4-Butyrylaminophenyl; 3- und 4-N-Phenylaminophenyl, 3- und 4-N-(o-Tolyl)aminophenyl, 3- und 4-N-(m-Tolyl)aminophenyl und 3- und 4-(p-Tolyl)aminophenyl; 3- und 4-(2-Pyridyl)aminophenyl, 3- und 4-(3-Pyridyl)aminophenyl, 3- und 4-(4-Pyridyl)aminophenyl, 3- und 4-(2-Pyrimidyl)aminophenyl und 4-(4-Pyrimidyl)aminophenyl;
- 10 4-Phenylazophenyl, 4-(1-Naphthylazo)phenyl, 4-(2-Naphthylazo)phenyl, 4-(4-Naphthylazo)phenyl, 4-(2-Pyridylazo)phenyl, 4-(3-Pyridylazo)phenyl, 4-(4-Pyridylazo)phenyl, 4-(2-Pyrimidylazo)phenyl, 4-(4-Pyrimidylazo)phenyl und 4-(5-Pyrimidylazo)phenyl;
- 15 azo)phenyl;

Phenoxy, Phenylthio, 2-Naphthoxy, 2-Naphthylthio, 2-, 3- und 4-Pyridyloxy, 2-, 3- und 4-Pyridylthio, 2-, 4- und 5-Pyrimidyloxy und 2-, 4- und 5-Pyrimidylthio.

20

- Beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Perylen-3,4-dicarbonsäureimiden werden als Edukte die entsprechend substituierten Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuren bzw. deren Anhydride, insbesondere die Dianhydride, eingesetzt, die
- 25 ihrerseits durch Halogenierung und gewünschtenfalls anschließenden Austausch der Halogenatome durch Aryloxy-, Arylthio-, Hetaryloxy-, Hetarylthio- oder Alkylreste erhalten werden können.

- Die besonders interessanten, 1,7-disubstituierten
- 30 Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuren bzw. Anhydride sind dabei, wie in den älteren deutschen Patentanmeldungen 195 47 209.8 und 195 47 210.1 beschrieben, nach einem mehrstufigen Verfahren ausgehend von durch selektive Bromierung von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure bzw. -dianhydrid in 100 gew.-%iger Schwefelsäure bei
- 35 80 bis 90°C hergestellter 1,7-Dibromperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure bzw. deren Dianhydrid erhältlich. Diese werden in Gegenwart eines polaren aprotischen Lösungsmittels wie N-Methylpyrrolidon und gegebenenfalls eines Imidierungskatalysators, z.B. einer organischen oder anorganischen Säure oder eines Übergangsmetall-
- 40 salzes, mit einem primären Amin zum entsprechenden 1,7-Dibromperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid umgesetzt, welches anschließend entweder in Gegenwart eines inerten aprotischen Lösungsmittels wie N-Methylpyrrolidon und einer nicht oder nur schwach nucleophilen Base, z.B. Natrium- oder Kaliumcarbonat, mit
- 45 einem aromatischen Alkohol oder Thioalkohol oder aber in Gegenwart eines aprotischen Lösungsmittels wie Tetrahydrofuran, eines Palladiumkomplexes als Katalysator sowie eines Kupfersalzes als

10

Cokatalysator und einer Base, z.B. Piperidin, mit einem 1-Alkin umgesetzt wird. Im letztgenannten Fall werden 1,7-disubstituierte Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimide erhalten, die im Substituenten R² ungesättigte Bindungen enthalten, die durch Nach-
5 rühren in einer Wasserstoffatmosphäre oder durch katalytische Reduktion mit Wasserstoff reduziert werden können. In einem letzten Reaktionsschritt wird das entweder 1,7-diaroxy-, -diarylthio- oder -dialkylsubstituierte Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid dann in Gegenwart eines polaren protischen Lösungsmittels wie
10 Isopropanol und einer Base, z.B. Natrium- oder Kaliumhydroxid, zu der 1,7-disubstituierten Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure bzw. deren Dianhydrid verseift.

Beim erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren werden die
15 Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuren bzw. deren Anhydride, insbesondere die Dianhydride, mit den gewünschten primären Aminen (vor allem R¹-NH₂) in Gegenwart einer tertiären stickstoffbasischen Verbindung als Lösungsmittel und eines Übergangsmetalls oder Übergangsmetallsalzes als Katalysator umgesetzt.

20 Hierbei laufen sowohl eine einseitige Kondensations- (Imidierungs-)reaktion als auch eine einseitige Decarboxylierungsreaktion ab.

25 Als Lösungsmittel eignen sich insbesondere solche tertiären Stickstoffbasen, deren Schmelzpunkt unterhalb Raumtemperatur liegt, da auf diese Weise die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches sowie die Rückgewinnung des Lösungsmittels erleichtert wird.

30 Beispiele für geeignete Basen sind cyclische Imide wie N-Methylpyrrolidon, tertiäre aliphatische Amine NR³, deren Alkylreste R⁴ bis 8 C-Atome aufweisen, wie Trihexylamin, und vor allem aromatische Heterocyclen wie Chinaldin, Isochinolin und insbesondere Chinolin.

35 Die Menge an Lösungsmittel ist an sich nicht kritisch, üblicherweise kommen 2 bis 20 kg, vorzugsweise 6 bis 12 kg, Lösungsmittel je kg Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid zum Einsatz.

40 Als Katalysatoren eignen sich insbesondere die Übergangsmetalle Eisen und vor allem Zink und Kupfer sowie besonders auch deren anorganische und organische Salze, die vorzugsweise in wasserfreier Form eingesetzt werden.

45

11

Beispiele für bevorzugte Salze sind Kupfer(I)oxid, Kupfer(II)oxid, Kupfer(I)chlorid, Kupfer(II)acetat, Zinkacetat und Zinkpropionat.

- 5 Selbstverständlich kann man auch Mischungen der genannten Katalysatoren verwenden.

In der Regel kommen 5 bis 80 Gew.-% Katalysator, bezogen auf das Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid, zum Einsatz.

- 10 Bevorzugte Mengen betragen bei den Kupferverbindungen 10 bis 25 Gew.-% und bei den Zinksalzen 40 bis 60 Gew.-%, ebenfalls bezogen auf das Anhydrid.

- 15 Als primäre Amine können bei dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren alle bei der Reaktionstemperatur stabilen primären Amine, vorzugsweise solche, deren Siedepunkt beim Reaktionsdruck oberhalb der Reaktionstemperatur liegt, eingesetzt werden.

- 20 Die Reaktionstemperatur beträgt im allgemeinen 120 bis 250°C, insbesondere 170 bis 235°C. Es empfiehlt sich, unter Verwendung einer Schutzgasatmosphäre (z.B. Stickstoff) zu arbeiten.

- Man kann das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren bei Normaldruck oder bei einem Überdruck von üblicherweise bis zu 10 bar durchführen. Die Arbeitsweise unter Druck ist vor allem beim Ein-
25 satz flüchtiger Amine (d.h., mit einem Siedepunkt \leq etwa 180°C) zweckmäßig.

- In der Regel liegt das Molverhältnis der Ausgangsverbindungen
30 Amin und Anhydrid bei 0,8:1 bis 6:1. Bei druckloser Fahrweise (d.h. Normaldruck) beträgt es vorzugsweise 0,8:1 bis 1,2:1, bei Umsetzung unter erhöhtem Druck insbesondere 2:1 bis 4:1.

- Üblicherweise ist die erfindungsgemäße Umsetzung in 2 bis 30 h,
35 vor allem in 3 bis 12 h, beendet.

Bei druckloser Arbeitsweise geht man verfahrenstechnisch zweckmäßigerweise wie folgt vor:

- 40 Man legt Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid und Katalysator in einem Teil der Lösungsmittelmenge (z.B. etwa der Hälfte) vor, spült die Apparatur mit Stickstoff (etwa 15 min), erhitzt das Gemisch unter Rühren auf die Reaktionstemperatur und tropft das primäre Amin, gelöst in der restlichen Lösungsmittelmenge, in
45 etwa 2 bis 6 h zu. Nach einer Nachrührzeit von üblicherweise etwa 0,5 bis 8 h bei der Reaktionstemperatur kühlt man auf 120 bis

12

140°C ab und filtriert bei dieser Temperatur noch nicht umgesetztes Anhydrid sowie den größten Teil des Katalysators ab.

Die weitere Aufarbeitung des auf Raumtemperatur abgekühlten 5 Filtrats auf die (Roh-)Produkte (Perylen-3,4-dicarbonsäureimid, verunreinigt durch wechselnde Mengen Diimid) kann man in üblicher Weise vornehmen, indem man, gegebenenfalls nach Zugabe von primären Alkoholen wie Methanol zur Vervollständigung der Ausfällung, die ausgefallenen Produkte abfiltriert, wäscht und trocknet.

- 10 Werden Perylen-3,4-dicarbonsäureimide hergestellt, die bei Temperaturen \leq etwa 140°C nicht mehr im Lösungsmittel löslich sind (z.B. N-(4-Phenylazophenyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid), so filtriert man diese Imide zweckmäßigerweise bei dieser Temperatur 15 ab, wäscht den Filterkuchen vorzugsweise mit heißem (ebenfalls etwa 130°C) Lösungsmittel und Methanol und kocht ihn etwa 0,5 bis 1 h zur vollständigen Entfernung des Katalysators in verdünnter anorganischer Säure (z.B. 10 bis 15 gew.-%iger Salzsäure). Anschließend kann man die Imide wie üblich durch Filtration der 20 abgekühlten Mischung, Waschen mit Wasser bis zur Neutralität und Salzfreiheit des ablaufenden Waschwassers und Trocknen isolieren.

In der Regel haben die so behandelten Produkte bereits einen so hohen Wertgehalt ($> 95\%$), daß eine weitere Reinigung nicht

25 erforderlich ist.

- Bei Reaktionsführung unter Druck geht man verfahrenstechnisch zweckmäßigerweise so vor, daß man Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid, Katalysator und primäres Amin in der gesamten 30 Lösungsmittelmenge vorlegt, die Druckapparatur mit Stickstoff spült (etwa 15 min) und dann verschließt, einen Stickstoffdruck von in der Regel 1 bis 2 bar einstellt und anschließend das Gemisch unter Rühren auf die Reaktionstemperatur erhitzt und etwa 6 bis 8 h bei dieser Temperatur hält. Nach Abkühlen auf üblicher- 35 weise 120 bis 140°C und Entspannen kann man das Reaktionsgemisch wie oben beschrieben aufarbeiten.

- Genügen die beim erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren erhaltenen (Roh-)Produkte nicht den gewünschten Reinheitsan- 40 forderungen (in der Regel werden Produkte mit Wertgehalten $\geq 80\%$ erhalten), so können sie noch dem erfindungsgemäßen Reinigungs- verfahren unterzogen werden.

- Beim erfindungsgemäßen Reinigungsverfahren werden die Perylen- 45 3,4-dicarbonsäureimid-Rohprodukte zunächst durch Erhitzen in N-Methylpyrrolidon (kurz: NMP) in NMP-Addukte überführt. Erfolgte

13

die Herstellung des Imids bereits in NMP als Lösungsmittel, kann dieser Schritt selbstverständlich entfallen.

Die NMP-Addukte werden anschließend einer alkalischen Reinigungs-
5 Behandlung unterzogen. Gewünschtenfalls kann noch eine saure Nachbehandlung angeschlossen werden.

Beim ersten Schritt des erfindungsgemäßen Reinigungsverfahrens, der Bildung der NMP-Addukte, geht man üblicherweise so vor, daß
10 man das getrocknete Rohprodukt in der etwa 3- bis 10fachen, vorzugsweise 5,5- bis 6,5fachen, Gewichtsmenge NMP unter Rühren auf etwa 140 bis 200°C, bevorzugt 160 bis 180°C, besonders bevorzugt 165 bis 170°C, erhitzt und in der Regel 10 bis 60 min, insbesondere 15 bis 30 min, bei dieser Temperatur hält. Vorteilhaft
15 führt man diese Behandlung unter Schutzgas (z.B. Stickstoff) durch.

Zweckmäßigerweise kühlt man das Gemisch dann, bevorzugt unter langsamem Rühren, auf zunächst etwa 50 bis 55°C und dann, ohne
20 Rühren, auf Raumtemperatur ab.

Das NMP-Addukt kann dann in üblicher Weise isoliert werden, indem man es abfiltriert, wäscht (vorzugsweise zunächst mit einer Mischung aus NMP und einem wasserlöslichen Alkohol wie Ethanol,
25 dann mit einer verdünnten Salzsäure und abschließend mit Wasser) und gewünschtenfalls trocknet.

Der zweite Schritt des erfindungsgemäßen Reinigungsverfahrens, die alkalische Behandlung des NMP-Addukts, wird vorteilhaft in
30 Gegenwart eines organischen Reaktionsmediums durchgeführt.

Als organische Verdünnungsmittel eignen sich neben inerten aromatischen Lösungsmitteln wie Toluol und Xylol vorzugsweise Alkohole, die ein- oder mehrwertig sein können, z.B. aromatische
35 Alkohole wie Phenol und Benzylalkohol und aliphatische Alkohole, sowohl Glykole und Glykoether, wie Ethylenglykol, Propylenglykol und Butylglykol (Ethylenglykolmonobutylether) als auch insbesondere C₂-C₆-Alkohole wie Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol und Hexanol, die auch verzweigt sein können, wie bevorzugt Iso-
40 propanol.

In der Regel werden 40 bis 200 kg, insbesondere 80 bis 120 kg, Verdünnungsmittel je kg NMP-Addukt eingesetzt.

45 Geeignete Basen sind neben sterisch gehinderten Stickstoffbasen, wie Diazabicycloundecen und Diazabicyclo[2.2.2]octan, vor allem Alkalimetallhydroxide, wie Natriumhydroxid und insbesondere

14

Kaliumhydroxid, und Alkalimetallsalze sekundärer und tertiärer aliphatischer (bevorzugt C₃-C₆-)Alkohole, wie Natrium-tert.-butylat und insbesondere Kalium-tert.-butylat.

- 5 Die Alkalimetallhydroxide werden zweckmäßigerweise zusammen mit Wasser (z.B. 40 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Alkalimetallhydroxid) eingesetzt.

- 10 Üblicherweise kommen je kg NMP-Addukt 2 bis 15 kg Base zum Einsatz, vorzugsweise 5 bis 7 kg, insbesondere etwa 6 kg, trockenes Alkalimetallhydroxid bzw. 0,5 bis 1,5 kg, insbesondere 0,7 bis 1 kg, Alkoholat oder Stickstoffbase.

- 15 Es empfiehlt sich, die alkalische Behandlung in der Wärme vorzunehmen. Im allgemeinen beträgt die Behandlungstemperatur 50 bis 150°C, bevorzugt 60 bis 120°C.

- 20 Verfahrenstechnisch geht man zweckmäßigerweise so vor, daß man das Verdünnungsmittel vorlegt, das NMP-Addukt und die Base zugebt, dann das Gemisch unter Rühren auf die Behandlungstemperatur erhitzt und etwa 1 bis 24 h, insbesondere 1 bis 10 h, bei dieser Temperatur hält.

- 25 Die Isolierung des gereinigten Produkts kann man wie üblich vornehmen, indem man den Niederschlag nach Abkühlung auf etwa 25 bis 30°C und gegebenenfalls nach Vervollständigung der Fällung durch Zugabe von Methanol abfiltriert, wäscht (bevorzugt mit dem für die Reinigung ausgewählten Verdünnungsmittel, Methanol und Wasser) und trocknet.

- 30 Gewünschtenfalls kann man noch eine zusätzliche Säurebehandlung anschließen, bei der man den nicht getrockneten Filterkuchen in einer verdünnten anorganischen Säure, z.B. 4 bis 6 gew.-%iger Salzsäure, (etwa 4 bis 6 kg Säure je kg Filterkuchen) aufrührt.

- 35 Anschließend kann das gereinigte Imid wie üblich durch Filtration, Waschen mit Wasser (bis zur Neutralität des ablaufenden Waschwassers) und Trocknen isoliert werden.

- 40 Die zusätzliche Säurebehandlung empfiehlt sich insbesondere bei Perylen-3,4-dicarbonsäureimiden der Formel I, in der R¹ Phenyl oder durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl und R² Wasserstoff bedeutet.

- 45 Beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Reindarstellung von Perylen-3,4-dicarbonsäureimiden werden das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren und das erfindungsgemäße Reinigungsverfahren

15

in vorteilhafter Weise miteinander kombiniert. Hierbei erhält man beliebige Perylen-3,4-dicarbonsäureimide auf verfahrenstechnisch einfache wirtschaftliche Weise in hervorragenden Reinheiten (im allgemeinen > 98 %) und guten Ausbeuten (im allgemeinen 60 bis 5 90 %).

Die erfindungsgemäßen neuen Perylen-3,4-dicarbonsäureimide Ia (wie auch die erfindungsgemäß hergestellten Imide I) eignen sich vorteilhaft sowohl als Pigmentadditivvorstufen als auch als 10 Pigmente oder Fluoreszenzfarbstoffe. Sie können insbesondere zur Einfärbung von hochmolekularen organischen Materialien oder auch organisch/anorganischen Compositen verwendet werden.

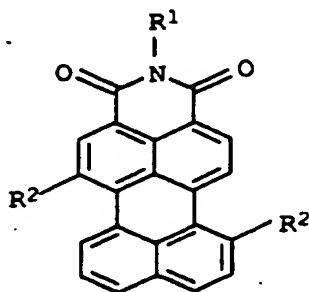
Als Pigmente sind insbesondere die Perylen-3,4-dicarbonsäure- 15 imide Ia geeignet, bei denen R¹ Phenyl oder monocyclisches Hetaryl (besonders Pyridyl oder Pyrimidyl), das jeweils durch C₁-C₄-Alkyl und/oder Cyano ein- bis dreifach oder durch Phenylazo oder Naphthylazo einfach substituiert ist, und R² Wasserstoff bedeutet.

20 Als Fluoreszenzfarbstoffe eignen sich vor allem die Perylen-3,4-dicarbonsäureimide Ia, bei denen R¹ Phenyl oder monocyclisches Hetaryl (besonders Pyridyl oder Pyrimidyl), das jeweils durch Hydroxy, Carboxy, -CONHR⁴ und/oder -NHCOR⁴ (R⁴: C₁-C₄-Alkyl oder 25 Phenyl, das durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert sein kann) ein- bis dreifach substituiert ist, oder C₅-C₈-Cycloalkyl und R² Wasserstoff oder Phenoxy, das durch C₁-C₄-Alkyl ein- bis dreifach substituiert sein kann, bedeutet.

30 Beispiele

A) Herstellung von Perylen-3,4-dicarbonsäureimiden der Formel Ib

35



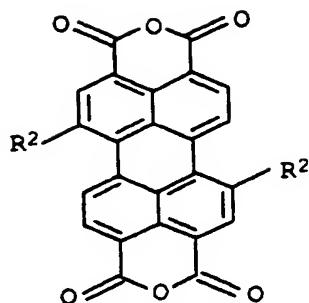
Ib

40

45

aus den entsprechenden Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredi-
anhydriden der Formel II

16



II

Die als Ausgangsprodukt für die 1,7-disubstituierten Perylen-3,4-dicarbonsäureimide (Beispielen 25 bis 27) eingesetzten 1,7-disubstituierten Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydride II wurden wie folgt hergestellt.

- a) Herstellung von 1,7-Dibromperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (IIa)

Beispiel 1

Eine Mischung von 292,5 g (0,75 mol) Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (Wertgehalt > 98 %) und 4420 g 100 gew.-%iger Schwefelsäure wurde nach 12stündigem Rühren und anschließender Zugabe von 7 g Iod auf 85°C erhitzt. Dann wurden 262,5 g (1,64 mol) Brom in 8 h zuge-
tropft.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Verdrängen des überschüssigen Broms durch Stickstoff wurde die Schwefelsäurekonzentration des Reaktionsgemisches durch portionsweise Zugabe von insgesamt 670 g Wasser in 1 h auf 86 Gew.-% erniedrigt. Nach dem Abkühlen des sich dabei auf 85°C erhitzenden Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur wurde das ausgefallene Produkt über eine G4-Glasfritte abfiltriert, mit 3 kg 86 gew.-%iger Schwefelsäure gewaschen, dann in 5 l Wasser aufgerührt, erneut abfiltriert, neutral gewaschen und bei 120°C im Vakuum getrocknet.

Es wurden 370 g IIa in Form eines leuchtendroten, feinkristallinen Pulvers mit einem Schmelzpunkt > 360°C und einem Wertgehalt von >98 % erhalten, was einer Ausbeute von 90 % entspricht.

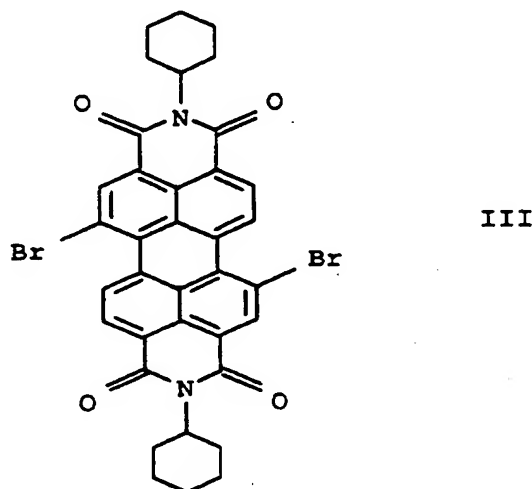
17

- b) Herstellung von N,N'-Dicyclohexyl-1,7-dibromperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (III)

5

10

15



20

Beispiel 2

25

Zu einer Mischung von 69,9 g (127 mmol) 1,7-Dibromperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (IIa) (Beispiel 1) in 900 ml N-Methyl-2-pyrrolidon wurden unter Rühren zunächst 42,8 g Eisessig und dann portionsweise insgesamt 381 mmol Cyclohexylamin zugegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch unter Stickstoff auf 85°C erhitzt und 6 h bei dieser Temperatur gerührt.

30

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das ausgefallene Reaktionsprodukt abfiltriert, mit insgesamt 2 l Methanol gewaschen und bei 100°C im Vakuum getrocknet.

35

Es wurden 75,1 g IVa als hellrotes, mikrokristallines Pulver mit einem Schmelzpunkt >360°C und einem Wertgehalt von 97 % erhalten, was einer Ausbeute von 83% entspricht.

40

Analytische Daten:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 60,7/60,3; H: 4,0/4,2; N: 3,9/3,8; O: 9,0/9,3;

Br: 22,4/22,0;

IR (KBr): ν = 1698 (s, C=O), 1655 (s, C=O) cm^{-1} ;

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 491 (33411), 526 (50033) nm.

45

18

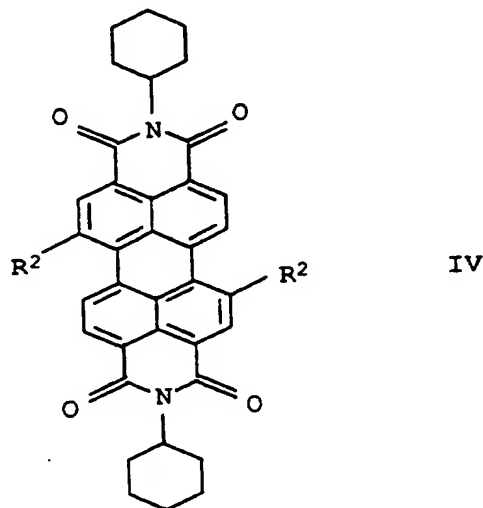
- c) Herstellung von 1,7-diaroxysubstituierten N,N'-Dicyclohexylpererylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimiden IV

5

10

15

20



Beispiele 3 und 4

25

14,25 g (20 mmol) N,N'-Dicyclohexyl-1,7-dibrompererylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (III) aus Beispiel 2 wurden unter Rühren in 450 ml N-Methylpyrrolidon eingetragen, nacheinander mit 6,4 g (46 mmol) wasserfreiem Kaliumcarbonat und a g (40 mmol) des Hydroxyaromaten R²-H versetzt und unter Stickstoff 1,5 h auf 120°C erhitzt.

30

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung unter Rühren in 1,5 l einer 6 gew.-%igen Salzsäure eingetragen. Das ausgefallene Reaktionsprodukt wurde abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und bei 100°C im Vakuum getrocknet.

35

Weitere Einzelheiten zu diesen Versuchen sowie deren Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

40

45

Tabelle 1

Bsp.	R ²	a g	Hydroxy- aromat R ² -H	Ergebnis			
				Ausbeute [g]/[%]	Wertgehalt [%]	Aussehen	Schmp. [°C]
3	Phenoxy	3,8	Phenol	14,5/98	93	dunkelrot, kristallin	>360
4	p-tert.- Butylphenoxy	6,0	p-tert.-Butyl- phenol	16,0/94	95	magenta, mikro- kristallin	>360

Analytische Daten zu Beispiel 3:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 78,0/77,5; H: 5,2/5,3; N: 3,8/3,7; O: 13,0/13,4;

Masse (FD): $m/z = 738$ (M^+ , 100 %);

IR (KBr): $\nu = 1695$ (s, C=O), 1654 (s, C=O) cm^{-1} ;

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 401 (7455), 513 (37102),
 549 (55004) nm.

Analytische Daten zu Beispiel 4:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

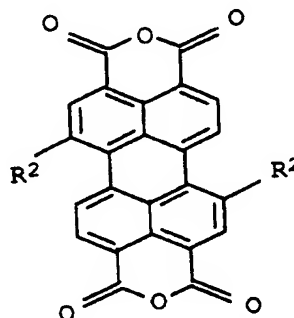
C: 79,0/78,8; H: 6,4/6,4; N: 3,3/3,2; O: 11,3/11,4;

Masse (FD): $m/z = 850$ (M^+ , 100 %);

IR (KBr): $\nu = 1697$ (s, C=O), 1654 (s, C=O) cm^{-1} ;

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 404 (9447), 512 (34785),
 547 (52117) nm.

d) Herstellung von 1,7-diaroxysubstituierten
Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydriden II



II

Beispiele 5 und 6

Eine Mischung von jeweils 10 g des N,N'-Dicyclohexyl-1,7-diaroxyperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimids (IV) aus Beispiel 3 bzw. 4, 1 l Isopropanol, 65 g Kaliumhydroxid und 26 g Wasser wurde 5 h unter Rückfluß erhitzt.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das ausgefallene Reaktionsprodukt abfiltriert, mit Isopropanol bis zum farblosen Ablauf gewaschen, dann unter Rühren in 1 l 10 gew.-%ige Salzsäure eingetragen und kurz zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das

21

Produkt erneut abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und bei 100°C im Vakuum getrocknet.

Weitere Einzelheiten zu diesen Versuchen sowie deren Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Bestimmung des Wertgehaltes der Produkte erfolgte durch UV/VIS-Spektroskopie und halbquantitative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit Trichloressigsäure/Toluol als mobile Phase).

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 2

Bsp.	R ²	Diimid IV aus Bsp.	Ergebnis			
			Ausbeute [g]/[t]	Wertgehalt [%]	Aussehen	Schmp. [°C]
5	Phenoxy	.3	7,4/94	98	rotviolett, mikro- kristallin	>360
6	p-tert.- Butylphenoxy	4	7,7/95	98	rotviolett, amorph	>360

Analytische Daten zu Beispiel 5:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 75,0/74,8; H: 2,8/2,8; O: 22,2/22,3;

5 IR (KBr): ν = 1758 (s, C=O), 1729 (s, C=O) cm^{-1} ;

UV/VIS (H_2SO_4): λ_{max} (ϵ) = 415 (8832), 559 (38103) nm.

Analytische Daten zu Beispiel 6:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

10 C: 76,7/76,6; H: 4,7/4,7; O: 18,6/18,7;

IR (KBr): ν = 1755 (s, C=O), 1730 (s, C=O);

UV/VIS (H_2SO_4): λ_{max} (ϵ) = 412 (9405), 561 (32746) nm.

Beispiele 7 bis 27

15

1) Herstellung unter Normaldruck (Verfahrensweise V1)

20

Eine Suspension von 50 mmol Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid II und x g des Katalysators K in 100 ml Chinolin wurde unter Stickstoff und unter Rühren auf $T^\circ\text{C}$ erhitzt. Dann wurde eine Lösung von 50 mmol (Beispiel 22: 55 mmol; Beispiel 23: 52 mmol) des primärenamins R^1NH_2 in 80-100 ml Chinolin in 3-3,5 h (Beispiel 7, 8 und 24: 6 h) zugetropft.

25

30

Nach einer Nachrührzeit von t h bei $T^\circ\text{C}$ wurde auf etwa 130°C abgekühlt und über eine vorgeheizte G4-Glasfritte filtriert. Nach Abkühlen des Filtrats auf Raumtemperatur wurde das ausgefallene Rohprodukt abfiltriert, mit Methanol gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Durch vorsichtige Zugabe von Methanol zum Filtrat wurde die Fällung vervollständigt und das ausgefällte, stärker verunreinigte Rohprodukt wie oben isoliert und mit der Hauptmenge vereinigt.

35

40

In Beispiel 23 wurde das bei $130-140^\circ\text{C}$ bereits ausgefallene Rohprodukt abfiltriert, zunächst mit wenig 130°C heißem Chinolin und dann mit Methanol gewaschen und anschließend 0,5 h in 500 ml 10 gew.-%iger Salzsäure unter Rühren auf 80°C erhitzt. Nach Filtration der heißen Suspension wurde das Produkt mit Wasser neutral und salzfrei gewaschen und ebenfalls unter vermindertem Druck getrocknet.

45

24

2) Herstellung unter Druck (Verfahrensweise V2)

5 In einem 11-Rührautoklaven wurde eine Mischung aus
0,2 mol (78,4 g) Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredi-
anhydrid, x g des Katalysators K, 0,6 mol des primären
Amins R^1NH_2 und 400 ml Chinolin 15 min mit Stickstoff
gespült. Nach druckdichtem Verschließen des Autoklaven
wurde ein Druck von 2 bar Stickstoff voreingestellt, dann
wurde auf $T^\circ C$ erhitzt.

10 Nach einer Nachrührzeit von t h bei $T^\circ C$ und einem Über-
druck von maximal 3 bar wurde auf etwa $130^\circ C$ abgekühlt,
entspannt und wie bei der Verfahrensweise V1 allgemein
beschrieben aufgearbeitet.

15 Weitere Einzelheiten zu diesen Versuchen sowie deren Ergeb-
nisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

20

25

30

35

40

45

Tabelle 3

Bsp.	R ¹	R ²	x g	K	V	°C	t h	Rohausbeute in % [bzgl. II]	Wertgehalt in %
7	2,6-Diisopropylphenyl	H	3,6	Kupfer(I)oxid	V1	230	2,5	79	90
8	2,6-Diisopropylphenyl	H	9,8	Zinkpropionat	V1	230	4,5	75	85
9	2,6-Diisopropylphenyl	H	9,8	Zinkacetat	V1	230	4,0	72	85
10	2,6-Diisopropylphenyl	H	12,0	Kupfer(I)oxid	V2	200	9,0	70	80
11	Phenyl	H	16,2	Zinkpropionat	V1	230	11,0	94	80
12	Phenyl	H	16,2	Zinkacetat	V1	230	7,0	92	85
13	Phenyl	H	2,9	Kupfer(I)oxid	V1	200	1,0	84	85
14	2-Methylphenyl	H	2,0	Kupfer(I)oxid	V1	200	1,5	78	85
15	2,4,6-Trimethylphenyl	H	16,2	Zinkpropionat	V1	230	5,5	89	80
16	2-Pyridyl	H	2,0	Kupfer(I)oxid	V1	200	1,0	73	80
17	2-Pyrimidyl	H	16,2	Zinkpropionat	V1	230	3,0	79	90
18	4-Acetylaminophenyl	H	2,9	Kupfer(I)oxid	V1	200	2,0	91	90
19	5-Nonyl	H	2,0	Kupfer(I)oxid	V1	200	1,5	86	75
20	Dodecyl	H	16,2	Zinkacetat	V1	230	6,0	60	90
21	Dodecyl	H	2,0	Kupfer(I)oxid	V1	180	1,0	70	80
22	Octadecyl	H	16,2	Zinkacetat	V1	230	5,5	57	90
23	4-Phenylazophenyl	H	2,0	Kupfer(I)oxid	V1	180	1,5	79	>99
24	3,5-Dimethylphenyl	H	3,2	Kupfer(I)oxid	V1	200	2,0	89	85
25	2,6-Diisopropylphenyl	Br	3,0	Kupfer(I)oxid	V1	200	1,0	82	90
26	3,5-Dimethylphenyl	Phenoxy	3,0	Kupfer(I)oxid	V1	160	1,0	79	90
27	3,5-Dimethylphenyl	p-tert.- Butyl- phenoxy	3,0	Kupfer(I)oxid	V1	160	1,0	77	90

Im folgenden sind analytische Daten für die Imide aus den Beispielen 23, 24 und 26 aufgeführt.

5 Beispiel 23:

N-(4-Phenylazophenyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid:

rotes Pulver vom Schmp. > 360°C;

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 81,4/80,8; H: 3,8/3,7; N: 8,4/8,3; O: 6,4/6,9;

10 Masse (EI): m/z = 501 (M⁺), 396 (M⁺ - PhN₂; 100 %);

IR (KBr): ν = 1688 (s, C=O), 1650 (s, C=O) cm⁻¹;

UV/VIS (H₂SO₄): λ_{\max} (ϵ) = 413 (27691), 577 (27227),

614 (140738) nm.

15 Beispiel 24:

N-(3,5-Dimethylphenyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid:

orangerote Kristalle vom Schmp. >360°C;

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 84,7/84,5; H: 4,5/4,5; N: 3,3/3,3; O: 7,5/7,6;

20 Masse (EI): m/z = 425 (M⁺; 100 %);

IR (KBr): ν = 1695 (s, C=O), 1653 (s, C=O) cm⁻¹;

UV/VIS (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 265 (29378), 487 (30930), 510 (29375) nm;

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8,57 (d, 2H); 8,47 (t, 4H); 7,94

25 (d, 2H); 7,71-7,64 (dd, 2H); 7,15 (s, mit Kernkopplung, 1H); 6,94 (s, 2H) ppm.

Beispiel 26:

N-(3,5-Dimethylphenyl)-1,7-diphenoxyperylen-3,4-dicarbon-

30 säureimid:

schwarzviolette Kristalle vom Schmp. 125-127°C;

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 82,7/82,5; H: 4,5/4,5; N: 2,3/2,3; O: 10,5/10,6;

Masse (EI): m/z = 609 (M⁺; 100 %), 517 (M⁺ - OPh; 58 %);

35 IR (KBr): ν = 1703 (s, C=O), 1670 (s, C=O) cm⁻¹;

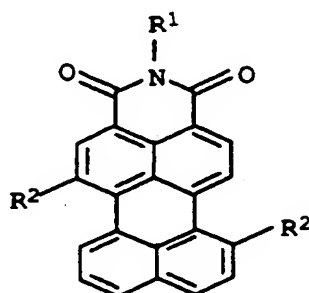
UV/VIS (NMP): λ_{\max} (ϵ) = 361 (7863), 516 (52443), 742 (722) nm.

40

45

27

B) Reinigung von Perylen-3,4-dicarbonsäureimiden der Formel Ib



Beispiele 28 bis 33

- 15 Eine Mischung von x g des Rohprodukts aus Beispiel 7 (12; 14; 16; 22; 25) und 100 g N-Methylpyrrolidon (NMP) wurde unter Rühren 15 min auf 165°C erhitzt, dann unter langsamem Rühren auf 50-55°C und anschließend ohne Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt. Das ausgefallene NMP-Addukt wurde abfiltriert,
- 20 nacheinander mit 28 g NMP, 22 g Ethanol und 68 g 6 gew.-%iger Salzsäure gewaschen, dann in Wasser aufgerührt, erneut abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet.
- 25 Das getrocknete NMP-Addukt wurde zerkleinert und in einer Mischung aus 1500 ml Isopropanol, 90,5 g Kaliumhydroxid (85 %ig) und 35 ml Wasser t h unter Rückfluß (ca. 82°C) erhitzt. Nach Abkühlen auf 25°C wurde der Niederschlag ab-
- 30 filtriert, nacheinander mit Isopropanol, wenig Methanol und Wasser gewaschen, anschließend in 100 ml 5 gew.-%iger Salzsäure aufgerührt, erneut abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet.

35 Weitere Einzelheiten zu diesen Versuchen sowie deren Ergebnisse sind in Tabelle 4 aufgeführt.

40

45

Tabelle 4

Bsp.	R ¹	R ²	x g	Rohprodukt aus Bsp.	t h	Ausbeute in % [bzgl. Rohp.]	Wertgehalt in %	Aussehen	Schmp. °C
28	2,6-Diiso- propylphenyl	H	15,7	7	10,0	89	> 99	leuchtend rot, kristallin	> 300
29	Phenyl	H	15,0	12	5,5	79	> 98	braunrot, amorph	> 360
30	2-Methyl- phenyl	H	15,0	14	6,0	83	> 99	dunkelrot, kristallin	> 360
31	2-Pyridyl	H	15,0	16	10,0	71	> 98	braunrot, amorph	> 360
32	Octadecyl	H	15,0	22	4,0	87	> 99	orangerot, amorph	175-176
33	2,6-Diiso- propylphenyl	Br	15,0	25	7,0	85	> 98	rotviolett, amorph	> 300

Im folgenden sind analytische Daten für die gereinigten Imide aufgeführt.

5 Beispiel 28:

N-(2,6-Diisopropylphenyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8,60 (d, 2H); 8,37 (d, 2H); 8,35 (d, 2H); 7,85 (d, 2H); 7,58 (t, 2H); 7,4-7,5 (dd, 1H); 7,33 (d, 2H); 2,77 (m, 2H); 1,18 (d, 12H) ppm;

10 $^{13}\text{C-NMR}$ (75,5 MHz, CDCl_3): δ = 164,0; 145,7; 137,5; 134,3; 131,9; 131,1; 130,9; 130,5; 129,4; 129,2; 127,9; 127,0; 124,0; 123,8; 121,0; 120,1; 29,1; 24,0 ppm;

IR (KBr): ν = 1696 (s, C=O), 1656 (s, C=O) cm^{-1} ;

UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 263 (33565), 484 (33241),

15 506 (32061) nm.

Beispiel 29:

N-Phenylperylene-3,4-dicarbonsäureimid:

Masse (EI): m/z = 397 (M^+ ; 100 %)

20 IR (KBr): ν = 1698 (s, C=O), 1651 (s, C=O) cm^{-1} ;

UV/VIS (NMP): λ_{max} (ϵ) = 354 (2890), 498 (29638) nm.

Beispiel 30:

N-(2-Methylphenyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid:

25 Masse (EI): m/z = 411 (M^+), 394 ($\text{M}^+ + \text{H} - \text{H}_2\text{O}$; 100 %);

IR (KBr): ν = 1682 (s, C=O), 1652 (s, C=O) cm^{-1} ;

UV/VIS (NMP): λ_{max} (ϵ) = 355 (3223), 503 (32014) nm.

Beispiel 31:

30 N-(2-Pyridyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid:

Masse (FD): m/z = 398 (M^+ ; 100 %);

IR (KBr): ν = 1700 (s, C=O), 1654 (s, C=O) cm^{-1} ;

UV/VIS (NMP): λ_{max} (ϵ) = 352 (2541), 501 (30328) nm.

35 Beispiel 32:

N-Octadecylperylene-3,4-dicarbonsäureimid:

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2):

δ = 8,37 (d, 2H); 8,25 (d, 2H); 8,19 (d, 2H); 7,77 (d, 2H);

7,50 (t, 2H); 4,05 (t, 2H); 1,15-1,42 (m, 32H); 0,81 (t, 3H) ppm;

40 Masse (FAB): m/z = 573 (M^+), 321 ($\text{M}^+ - \text{C}_{18}\text{H}_{25}$; 100 %);

IR (KBr): ν = 1680 (m, C=O), 1649 (s, C=O) cm^{-1} ;

UV/VIS (H_2SO_4): λ_{max} (ϵ) = 410 (6158), 574 (21297),

613 (168942) nm.

Beispiel 33:
N-(2,6-Diisopropylphenyl)-1,7-dibromperylene-3,4-dicarbon-
säureimid:

Masse (EI): $m/z = 642/640/638 (M^+, {}^{79}\text{Br}/{}^{81}\text{Br})$,

560/558 ($M^+ - \text{Br}$; 100 %);

IR (KBr): $\nu = 1695$ (s, C=O), 1656 (s, C=O) cm^{-1} ;

UV/VIS (H_2SO_4): λ_{max} (E) = 399 (13521), 548 (41551) nm.

10

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

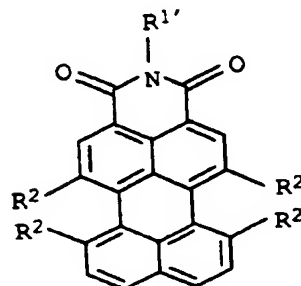
1. Verfahren zur Herstellung von Perylen-3,4-dicarbonsäureimiden
5 durch Umsetzung einer Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure oder
der entsprechenden Anhydride mit einem primären Amin, dadurch
gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart einer
tertiären stickstoffbasischen Verbindung als Lösungsmittel
und eines Übergangsmetalls oder Übergangsmetallsalzes als
10 Katalysator vornimmt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
als tertiäre stickstoffbasische Verbindung einen stickstoff-
haltigen Heteroaromaten verwendet.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß
man als Katalysator Zink, Zinksalze, Kupfer, Kupfersalze oder
Gemische davon verwendet.
- 20 4. Verfahren zur Reinigung von Perylen-3,4-dicarbonsäureimiden,
die durch Umsetzung einer Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure
oder der entsprechenden Anhydride mit einem primären Amin
erhalten worden sind, dadurch gekennzeichnet, daß man die
Rohprodukte zunächst in N-Methylpyrrolidon erhitzt und die
25 gebildeten N-Methylpyrrolidon-Addukte dann in Gegenwart eines
organischen Verdünnungsmittels mit einer Base behandelt und
die danach isolierten Produkte gewünschtenfalls einer zusätz-
lichen Behandlung mit einer wäßrigen Säure unterzieht.
- 30 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man
als Base ein Alkalimetallhydroxid oder ein Alkalimetall-
alkoholat verwendet.
- 35 6. Verfahren zur Reindarstellung von Perylen-3,4-dicarbonsäure-
imiden durch Umsetzung einer Perylen-3,4,9,10-tetracarbon-
säure oder der entsprechenden Anhydride mit einem primären
Amin, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegen-
wart einer tertiären stickstoffbasischen Verbindung als
Lösungsmittel und eines Übergangsmetalls oder Übergangs-
40 metallsalzes als Katalysator vornimmt und die erhaltenen
Rohprodukte zunächst in N-Methylpyrrolidon erhitzt und die
gebildeten N-Methylpyrrolidon-Addukte dann in Gegenwart eines
organischen Verdünnungsmittels mit einer Base behandelt und
die danach isolierten Produkte gewünschtenfalls einer zusätz-
45 lichen Behandlung mit einer wäßrigen Säure unterzieht.

32

7. Perylen-3,4-dicarbonsäureimide der allgemeinen Formel Ia

5

10



Ia

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

15

R^{1'} C₁₄-C₃₀-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR³-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das durch Carboxy, Sulfo, Hydroxy, Cyano, C₁-C₆-Alkoxy oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann, wobei

20

R³ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl bedeutet;

25

C₅-C₈-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S- und/oder -NR³- unterbrochen sein kann;

30

Phenyl, das durch C₁-C₄-Alkyl oder Methoxy mindestens in beiden ortho-Positionen, durch C₅-C₁₈-Alkyl, C₂-C₆-Alkoxy, Halogen, Hydroxy, Cyano, Carboxy, -CONHR⁴, -NHCOR⁴ und/oder Aryl- oder Hetarylazo, das jeweils durch C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen, Hydroxy, Cyano oder Carboxy substituiert sein kann, ein- oder mehrfach substituiert ist, wobei

35

R⁴ Wasserstoff; C₁-C₁₈-Alkyl; Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen, Hydroxy oder Cyano substituiert sein kann, bedeutet;

40

Naphthyl oder Hetaryl, das jeweils durch die für Phenyl genannten Substituenten substituiert sein kann, wobei die C₁-C₄-Alkyl- und C₁-C₆-Alkoxy-substituenten beliebige Positionen am Ringsystem einnehmen können;

45

33

R² unabhängig voneinander Wasserstoff; Halogen;
C₁-C₁₈-Alkyl; Aryloxy, Arylthio, Hetaryloxy oder
Hetarylthio, das jeweils durch C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy,
Cyano oder Carboxy substituiert sein kann.

5

8. Perylen-3,4-dicarbonsäureimide der Formel Ia nach Anspruch 7,
in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

10

R^{1'} C₁₄-C₃₀-Alkyl, das durch Carboxy, Sulfo, Hydroxy oder
einen über ein Stickstoffatom gebundenen 5- bis
7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Hetero-
atome enthalten und aromatisch sein kann, einfach sub-
stituiert ist;

15

C₅-C₈-Cycloalkyl;

Phenyl, das durch C₁-C₄-Alkyl mindestens in beiden ortho-
Positionen, Halogen, Hydroxy, Cyano, Carboxy, -COHNR⁴
oder -NHCOR⁴ ein- oder mehrfach und/oder durch Aryl- oder
Hetarylazo, das jeweils durch C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy,
Halogen, Hydroxy, Cyano oder Carboxy substituiert sein
kann, einfach substituiert ist;

20

Hetaryl, das durch die für Phenyl genannten Substituenten
und/oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert sein kann, wobei die
C₁-C₄-Alkylsubstituenten beliebige Positionen am Ring-
system einnehmen können;

25

R² unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder Phenoxy,
das durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Cyano oder Carboxy
substituiert sein kann.

30

9. Perlyen-3,4-dicarbonsäureimide der Formel Ia nach Anspruch 7,
in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

35

R^{1'} C₁₄-C₃₀-Alkyl, das durch Carboxy, Sulfo oder Hydroxy ein-
fach substituiert ist;

C₅-C₇-Cycloalkyl;

Phenyl, das durch C₁-C₄-Alkyl in beiden ortho-Positionen,
Hydroxy, Cyano, Carboxy, -CONHR⁴ oder -NHCOR⁴, wobei

40

R⁴ C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl, das durch C₁-C₄-Alkyl,
C₁-C₄-Alkoxy oder Cyano substituiert sein kann,
bedeutet,

45

oder durch Phenyl- oder Naphthylazo, das durch
C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Hydroxy oder Cyano substituiert
sein kann, einfach substituiert ist;

34

monocyclisches Hetaryl, das durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Hydroxy oder Cyano ein- oder mehrfach oder durch Phenyl- oder Naphthylazo, das durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Hydroxy oder Cyano substituiert sein kann, einfach substituiert sein kann;

5

R² unabhängig voneinander Wasserstoff oder Phenoxy, das durch C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann.

10 10. Verwendung von Perylen-3,4-dicarbonsäureimiden der Formel Ia gemäß den Ansprüchen 7 bis 9 als Fluoreszenzfarbstoffe, Pigmente oder Pigmentadditivvorstufen.

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 96/00117

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C09B5/62 C07D221/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C09B C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	EP,A,0 657 436 (CIBA-GEIGY AG.) 14 June 1995 see page 3, line 1 - line 21; claims 1-6; examples 2-8,11-13 ---	1-3,7-10
A	DE,A,42 36 885 (BASF AG.) 5 May 1994 see page 1, line 62 - line 63; example 2 & EP,A,0 596 292 cited in the application ---	1-10
A	BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, vol. 54, 1981, TOKYO JP, pages 1575-1576, XP002003213 Y.NAGAO ET AL: "Synthesis and Reactions of Perylenecarboxylic Acid Derivatives. X." cited in the application see the whole document -----	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 May 1996

Date of mailing of the international search report

0 6.0 6.9 6

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Ginoux, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 96/00117

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-657436	14-06-95	CA-A- 2135556 JP-A- 7188178	13-05-95 25-07-95
DE-A-4236885	05-05-94	EP-A- 0596292 JP-A- 6263994 US-A- 5405962	11-05-94 20-09-94 11-04-95

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C09B5/62 C07D221/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C09B C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	EP,A,0 657 436 (CIBA-GEIGY AG.) 14.Juni 1995 siehe Seite 3, Zeile 1 - Zeile 21; Ansprüche 1-6; Beispiele 2-8,11-13 ---	1-3,7-10
A	DE,A,42 36 885 (BASF AG.) 5.Mai 1994 siehe Seite 1, Zeile 62 - Zeile 63; Beispiel 2 & EP,A,0 596 292 in der Anmeldung erwähnt --- -/-	1-10

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15.Mai 1996

Abenddatum des internationalen Recherchenberichts

06-06-1996

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ginoux, C

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, Bd. 54, 1981, TOKYO JP, Seiten 1575-1576, XP002003213 Y.NAGAO ET AL: "Synthesis and Reactions of Perylenecarboxylic Acid Derivatives. X." in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument -----</p>	1-10

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/00117

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-657436	14-06-95	CA-A-	2135556	13-05-95
		JP-A-	7188178	25-07-95
DE-A-4236885	05-05-94	EP-A-	0596292	11-05-94
		JP-A-	6263994	20-09-94
		US-A-	5405962	11-04-95

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)